



AUSLEGESCHRIFT 1 134 093

K 41387 VIb/151

ANMELDETAG: 5. AUGUST 1960

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 2. AUGUST 1962

1

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Druckplatten für den Flachdruck, bei denen als Trägermaterial für die Kopierschichten Aluminium Verwendung findet, das mit einem dünnen Überzug versehen ist, der aus einer oder mehreren Phosphonsäuren und/oder deren Derivaten besteht.

Aluminium, das zur Herstellung von Flachdruckformen als Trägermaterial verwendet werden soll, bedarf einer Vorbehandlung, damit die Kopierschicht gut darauf haftet. Man hat blankes Aluminium bereits mechanisch durch Körnungsmaschinen, Stahl- oder Kunststoffbürsten bearbeitet, um ein geeignetes Trägermaterial zu erhalten. Auf dem so vorbehandelten Material haften lichtempfindliche Schichten jedoch noch nicht in dem Maße, wie es zur Erlangung sehr hoher Druckauflagen wünschenswert ist. Man hat auch bereits die Aluminiumoberfläche mit alkalischen Mitteln vorgereinigt, gegebenenfalls anschließend mit Salpetersäure geätzt und dann durch Behandlung mit wäßrigen Alkalisilikatlösungen silikatisiert. So vorbehandeltes Aluminium hat den Nachteil, daß nur sehr wenige Typen, und zwar negativ arbeitende lichtempfindliche Schichten darauf haften.

Man hat auch bereits Aluminium elektrolytisch für Reproduktionszwecke vorbehandelt. Dieses Verfahren ist aber sehr aufwendig, insbesondere hinsichtlich der Stromzuführung bei einer kontinuierlichen Arbeitsweise vom Band und bei der Behandlung von breiteren Aluminiumbändern.

Es wurden nun Flachdruckplatten, bestehend aus einem Aluminiumträger und darauf befindlicher Kopierschicht, gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß auf dem Aluminiumträger sich zwischen diesem und der Kopierschicht eine dünne Schicht befindet, die ganz oder teilweise aus mindestens einer Phosphonsäure und/oder deren Derivaten besteht.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Flachdruckplatten beschichtet man nach den bekannten Methoden, z. B. durch Tauchen, Antragen mittels Walzen, durch Aufbringen auf das rotierende Trägermaterial, Aluminiumplatten, die eine Phosphonsäureschicht tragen, mit einer Kopierschicht, vorzugsweise gelöst in einem Lösungsmittel. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und dabei mit einer gleichmäßigen homogenen Schicht überzogene Aluminiumträger erhalten, die nach den bekannten Methoden in die druckfertige Form übergeführt werden können.

Die Phosphonsäureschicht wird auf handelsüblichem Aluminium, besonders in Form von Platten oder, falls man kontinuierlich arbeitet, in Form von Bändern, nach den bekannten Methoden der Herstellung von Überzügen erzeugt. Gegebenenfalls kann das Alumi-

Flachdruckplatte

Anmelder:

Kalle Aktiengesellschaft,
Wiesbaden-Biebrich, Rheingaustr. 190-196

Dr. Fritz Uhlig, Wiesbaden-Biebrich,
ist als Erfinder genannt worden

2

nium vor der Phosphonierung einer der bekannten Vorreinigungen unterworfen werden, z. B. in heißer Alkaliphosphat- oder -carbonatlösung, in Oxydationsmitteln, wie verdünnter Salpetersäure, in Nitrat-, Chromat- oder Hydroperoxydlösungen. Man kann das Aluminium auch mit Hilfe des elektrischen Stromes kathodisch oder anodisch vorreinigen.

Man kann danach das Aluminium in kalte oder heiße Lösungen von Phosphonsäuren bzw. deren Derivaten oder Substitutionsprodukten in Wasser oder in anorganischen oder in organischen Lösungsmitteln tauchen. Man kann ferner durch Antragen mittels Walzen oder durch Aufbringen von Phosphonsäurelösungen auf das rotierende Trägermaterial eine Phosphonsäureschicht bilden.

Unter Phosphonsäuren gemäß vorliegender Erfindung seien organische Phosphonsäuren und die Derivate in weitestem Sinne verstanden, wie aromatische, substituierte aromatische, substituierte und unsubstituierte gesättigte und ungesättigte, cyclische, aliphatische, heterocyclische, substituierte heterocyclische Phosphonsäuren, auch die Polymerisate und Mischpolymerisate von ungesättigten Phosphonsäuren untereinander oder mit anderen Vinylverbindungen; sowie deren Derivate, wie Salze oder Ester.

Beispielweise seien folgende genannt: Vinylphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, 2-Phosphonoäthan-1-sulfosäure, Vinylphosphonsäure-monomethylester, Vinylphosphonsäureäthylester, 4-Chlorphenylphosphonsäure, 4-Chlor-3-nitrophenylphosphonsäure, 5-Nitronaphthalinphosphonsäure, β -Styrylphosphonsäure und Mischpolymerisate von Vinylphosphonsäure mit Acrylsäure und Vinylacetat oder Mischungen derselben und deren Salze. Je nach Beschaffenheit der Aluminiumoberfläche, der angewendeten Temperatur und der Phosphonsäurekonzentration ist die Dauer der Behandlung einige Sekunden bis mehrere Minuten.

Im allgemeinen kommt man mit 5 Sekunden bis 10 Minuten, vorzugsweise 60 Sekunden bis 2 Minuten, Behandlung bei Temperaturen von 20 bis 100°C aus bei Anwendung von etwa 0,001- bis etwa 10%igen, vorzugsweise 0,01- bis 3%igen, Lösungen der Phosphonsäuren. Man kann auch die Behandlungsdauer verlängern und höhere oder niedere Konzentrationen anwenden. Jedoch ist das Arbeiten außerhalb des angegebenen Bereichs oft weniger günstig oder bringt keine Verbesserung der Ergebnisse. Werden die Aluminiumplatten im Tauchbad behandelt, verwendet man z. B. 0,1%ige Phosphonsäurelösungen in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln; trägt man auf rotierendes Trägermaterial auf, benutzt man vorzugsweise 0,01- bis 1%ige Phosphonsäurelösungen in organischen Lösungsmitteln, wie Methyläthylketon, Toluol, Butylacetat, Äthylenglykolmonomethyläther oder Dimethylformamid oder Mischungen derselben.

Man kann den Lösungen der Phosphonsäure zur Erhöhung der Hydrophilie der Aluminiumoberfläche geeignete Stoffe, hydrophile Kolloide, wie Celluloseäther, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Methylcellulose oder Alginate, zusetzen.

Die erzeugte Phosphonsäureschicht kann kurz mit Wasser nachgespült und getrocknet werden. Durch Trocknung bei höherer Temperatur wird die Haftfestigkeit der Schichten vorteilhaft erhöht. Dann kann von Hand oder mit geeigneten Streichmaschinen mit Lösungen der organischen Kopierschichten beschichtet werden.

Als Kopierschichten für die Flachdruckplatten gemäß vorliegender Erfindung kommen ganz allgemein solche in Frage, bei denen durch Einwirkung von sichtbarem, ultraviolettem, ultrarotem Licht oder Röntgenstrahlen oder erwärmten Körpern eine bildmäßige Differenzierung möglich ist, z. B. lichtempfindliche organische Verbindungen, wie aliphatische und aromatische Ester, Hydrazide und Amide von Naphthochinon-diazid-sulfonsäuren, Cinnamal-malonsäure, ihre Substitutionsprodukte und funktionellen Derivate, Diazoniumsalze des Amino-diphenylamins und deren Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, Ortho- und Parachinondiazide des Benzols, Anthracens und heterocyclischer Systeme, wie beispielsweise des Chinolins, Indazols, Benzimidazols, Fluorens und Diphenylenoxyds, ferner Diazoketone, ungesättigte Ketone, Ortho- und Para-iminochinondiazide, Derivate von Alkyl-nitronaphthalinsulfonsäuren, Nitroaldehyde, Acenaphthene, Nitrone, Stilbene, Azide und Diazide und höherpolymere Diazoverbindungen. Außerdem können Kopierschichten aufgetragen werden, die einen hohen elektrischen Widerstand im Dunkeln zeigen, der bei der Belichtung oder Wärmeeinwirkung um mehrere Zehnerpotenzen abnimmt, wie sie in der Elektrophotographie und Elektrophotographie Verwendung finden, z. B. nieder- und hochmolekulare organische Photoleiter, gegebenenfalls in Mischung mit Harzen. Als besonders geeignete Photoleiter haben sich Oxdiazole, Imidazolone, Triazole, Oxazole, Thiazole, Hydrazone, Triazine, Polyvinylcarbazole und Polyvinylloxazole erwiesen.

Als Harze sind solche mit alkalilöslich machenden Gruppen, wie Säureanhydrid-, Carbonsäure-, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfonimidgruppen geeignet, beispielsweise Vinylpolymerisate und Vinylmischpolymerisate, Phthalsäureesterharze, Maleinatharze, Alkydharze, Kolophonharze und Polyacrylsäureharze.

Die erfindungsgemäßen Flachdruckplatten haben den Vorteil, daß praktisch alle bekannten Typen von Kopierschichten ausgezeichnet auf der Phosphonsäureoberfläche haften und außerdem nach der üblichen bildmäßigen Belichtung und Entschichtung der bildfreien Stellen, die je nach der angewandten Kopierschicht mit schwachen Alkalien oder Säuren ausgeführt wird, in den im Offsetdruck gebräuchlichen Maschinen höhere, teilweise das Mehrfache der Druckauflagen liefern als die bisher verwendeten Aluminiumfolien mit mechanischer Aufrauung. Die Flachdruckplatten haben ferner den Vorteil, daß sie sich sehr einfach herstellen lassen, da im allgemeinen das handelsübliche Walzaluminium direkt in einem Bad der Phosphonsäurebehandlung unterworfen werden kann.

Beispiel 1

Eine mechanisch aufgeraute Aluminiumfolie wird 60 Sekunden bei 20°C in ein Bad getaucht, welches eine Lösung von 0,01% Polyvinylphosphonsäure in reinem Wasser enthält. Nach dem Trocknen wird mit einer 1%igen wäßrigen Lösung des Chlorzinkdoppelsalzes einer Diazoverbindung beschichtet, die aus 1 Mol 4-Diazodiphenylamin und 1 Mol Formaldehyd durch Kondensation in Schwefelsäure hergestellt wurde. Nach der Belichtung unter einer Vorlage wird die Diazoverbindung an den nicht vom Licht getroffenen Stellen durch Spülen mit Wasser abgelöst, und die Bildstellen werden mit fetter Farbe eingefärbt. Danach kann wie üblich gedruckt werden. Auf mechanisch aufgerauhtem Aluminium ohne Phosphonsäurevorbehandlung hat diese Diazoverbindung keine befriedigende Haftfestigkeit.

Beispiel 2

Ein dünnes Aluminiumband aus rohem Walzaluminium wird durch ein Bad gezogen, welches eine 80°C warme Lösung von 0,1% Vinylphosphonsäure und 0,01% Carboxymethylcellulose in Wasser enthält. Danach wird getrocknet und mit einer 2%igen Lösung von 1-[(4'-Methylbenzol-1'-sulfonyl)-imino]-2-(2',5''-dimethylphenylamino-sulfonyl)-benzochinon-(1,4)-diazid-(4) in Äthylenglykolmonomethyläther in bekannter Weise beschichtet, getrocknet und in entsprechende Formate zerschnitten.

Zur Herstellung einer Druckform belichtet man die Schichtseite der Folie unter einer Filmvorlage und behandelt die belichtete Schicht mit einem Wattebausch, der mit einer etwa 3%igen Trinatriumphosphatlösung getränkt ist, wobei an den vom Licht getroffenen Stellen ein gelbgefärbtes Bild der Vorlage haftenbleibt. Nach Abspülen mit Wasser färbt man mit Druckfarbe ein und kann in einer Druckmaschine drucken.

Auf rohem Walzaluminium ohne die Phosphonsäurevorbehandlung hat diese Diazoverbindung unbefriedigende Haftfestigkeit.

Beispiel 3

Auf einer rotierenden Schleuder wird eine Aluminiumfolie mit einer 1%igen Lösung von 5-Nitronaphthalinphosphonsäure in Äthylenglykolmonomethyläther beschichtet, getrocknet und anschließend nach der gleichen Methode mit einer 1,5%igen Lösung von 4-Diazodiphenylaminchlorid beschichtet und getrocknet.

Nach Belichtung unter einer Vorlage erhält man ein in bezug auf die Vorlage negatives Bild, wenn man die Schicht an den unbelichteten Stellen mit Wasser ablöst. Nach dem Einfärben mit fetter Farbe kann gedruckt werden. Die Schicht ist an den Bildstellen gegen Reiben mit 20%iger Phosphorsäure resistent, während diese Diazoverbindung auf nicht mit Phosphonsäuren vorbehandeltem Aluminium nur sehr geringe Haftfestigkeit besitzt. Mit gleich gutem Erfolg können an Stelle von 5-Nitronaphthalin-phosphonsäure 2-Phosphonoäthan-1-sulfosäure, Vinylphosphonsäure-monomethylester, Vinylphosphonsäure-monoäthylester u. a. Anwendung finden.

Beispiel 4

Eine mechanisch aufgerauhte Aluminiumfolie wird mit einer Lösung beschichtet, welche 1,5% 2,2'-Bis-[naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonyloxy-(5)]-dinaphthyl-(1,1')-methan und 0,01% Polyvinylphosphonsäure in Äthylenglykolmonoäthyläther enthält. Nach der Belichtung unter einer Filmvorlage, Überwischen der Bildfläche mit etwa 5%iger Trinatriumphosphatlösung und Einfärben mit fetter Farbe kann in einer Druckmaschine gedruckt werden, wobei direkte, der Vorlage entsprechende Bilder erhalten werden.

Beispiel 5

Auf einer rotierenden Schleuder wird eine Aluminiumfolie mit einer Lösung von 0,05% Vinylphosphonsäure und 0,05% Polyvinylphosphonsäure in Äthylenglykolmonoäthyläther beschichtet, getrocknet und anschließend nach der gleichen Methode mit einer 1,5%igen Lösung vom Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-5-sulfonsäureester des 2,3,4-Trihydroxybenzophenons in Äthylenglykolmonoäthyläther beschichtet und mit heißer Luft getrocknet.

Nach Belichtung unter einem Diapositiv erhält man ein in bezug auf die Vorlage positives Bild, wenn man die Schicht an den vom Licht getroffenen Stellen durch Überwischen mit einem Wattetampon, welcher mit 3%iger Trinatriumphosphatlösung getränkt wurde, ablöst. Es folgt eine Spülung mit Wasser und etwa 1%iger Phosphorsäure und das Einfärben der Bildstellen mit fetter Farbe.

Beispiel 6

Eine mechanisch aufgerauhte Aluminiumfolie wird 5 Minuten bei 70°C in eine 20%ige wäßrige Lösung von Trinatriumphosphatlösung getaucht und anschließend 60 Sekunden bei 20°C in ein Bad von 0,1%iger wäßriger Polyvinylphosphonsäure. Nach dem Trocknen wird mit einer Lösung von 0,3%

2-Phenylamino-3-oxyäthyl-5-cinnamyliden-thiazolidon-(4), 0,3% Di-cinnamyliden-aceton und 0,3% eines durch Umsetzung mit Chloressigsäure modifizierten Phenolharzes in Äthylenglykolmonomethyläther beschichtet. Nach der Belichtung unter einem photographischen Negativ wird die lichtempfindliche Schicht an den vom Licht getroffenen Stellen gehärtet und an den nicht vom Licht getroffenen Stellen durch Überwischen mit einer Lösung von 50 Gewichtsteilen Natriummetasilikat in 700 Volumteilen Wasser, 500 Gewichtsteilen Triäthylenglykol und 200 Gewichtsteilen Glycerin abgelöst. Die Bildstellen werden dann mit fetter Farbe eingefärbt.

Beispiel 7

In 30 Volumteilen Äthylenglykolmonomethyläther werden 1 Gewichtsteil 2,5-Bis-[4'-diäthylaminophenyl-(1')]-1,3,4-oxdiazol, 0,8 Gewichtsteile eines carboxylgruppenhaltigen Styrolmischpolymerisates mit dem spezifischen Gewicht 1,26 bis 1,28 und dem Zersetzungsbereich von 200 bis 240°C und 0,003 Gewichtsteile Rhodamin B extra (Schultz, Farbstofftabellen, 7. Auflage, Bd. I, Nr. 864) gelöst, damit eine Aluminiumfolie, welche, wie im Beispiel 1 beschrieben, zur Erzeugung einer Phosphonsäureschicht behandelt wurde, beschichtet und getrocknet. Zur Erzeugung von Bildern auf dem so hergestellten Elektrokopiermaterial wird die Schicht durch eine Coronaentladung aufgeladen und anschließend unter einer Vorlage mit einer 125-Watt-Quecksilberlampe 1 Sekunde belichtet und das dabei entstandene elektrostatische Bild der Vorlage durch Einstäuben mit einem durch Ruß angefärbten Harzpulver sichtbar gemacht und durch Erwärmen auf 150°C zu einer wischfesten Elektrokopie fixiert. Zur Herstellung der Druckform wird die Elektrokopie mit einer Lösung überwischen, welche aus 30 Teilen Methanol, 20 Teilen Glycerin und 35 Teilen Äthylenglykol besteht. Anschließend wird kurz mit Wasser gespült und mit verdünnter, wäßriger, etwa 0,5 bis 5%iger Phosphorsäurelösung behandelt. Nach Einfärben der so erhaltenen Druckform mit fetter Farbe kann in einer Offsetmaschine wie üblich gedruckt werden, wobei man direkte, der Vorlage entsprechende Bilder erhält.

PATENTANSPRUCH:

Flachdruckplatte, bestehend aus Aluminiumträger und darauf befindlicher Kopierschicht, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf dem Aluminiumträger zwischen diesem und der Kopierschicht eine dünne Schicht befindet, die ganz oder teilweise aus mindestens einer Phosphonsäure und/oder ihren Derivaten besteht.